Über

einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Penoyer Sherman jun.

aus Chicago.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.

1895.

Über
einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Penoyer Sherman jun.
aus Chicago.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.
1895.

Meiner lieben Tante

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546017_0094

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Alfred Einhorn, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter Adolf von Baeyer, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Experimenteller Teil.

Py-1-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin 18

Py-1-Chinolylacrylsäure 18

Bariumsalz der Chinolylacrylsäure 20

Silbersalz der Chinolylacrylsäure 21

Salzsaures Salz der Chinolylacrylsäure 21

Chinolylacrylsäureäthylester 22

Py-1-Chinolylacrylsäureamid 22

Py-1-Chinolylpropionsäure 23

Platindoppelsalz der Chinolylpropionsäure 25

Amid der Py-1-Chinolylpropionsäure 25

Py-1-Chinolylpropylalkohol 26

Versuche zur Bromierung der Chinolylacrylsäure 31

Py-1-Chinolylglycerinsäure 31

Bariumsalz der Py-1-Chinolylglycerinsäure 33

Aurochlorat der Chinolylglycerinsäure 33

Äthylester 34

Py-1-Chinolylessigsäure 35

Calciumsalz der Py-1-Chinolylessigsäure 37

Platindoppelsalz 38

Py-1-Chinolylessigsäuremethylester 39

Py-1-Py-2-Dichinolyl 39

Salzsaures Salz 40

Platindoppelsalz 41

Aurochlorat 41

Sulfat 42

Einleitung.

Im Jahre 1883 teilte M. Traub[1]) mit, dass er durch Erhitzen von Steinkohlentheerchinolin mit Phtalsäureanhydrid einen schönen, gelben Farbstoff erhalten habe. Er gab ihm den Namen Chinophtalon, weil er ihn für eine Verbindung von Chinolin und Phtalsäureanhydrid hielt.

Bald darauf erwähnten Jacobsen und Reimer[2]), dass von ihnen ein Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen aus Chinolin- und Pyridinbasen durch Condensation mit Phtalsäureanhydrid bereits zu Patent angemeldet worden sei. Auch die Darstellung einer Sulfosäure aus dem Chinaphtalone hatten sie in dem erwähnten Patente beschrieben.

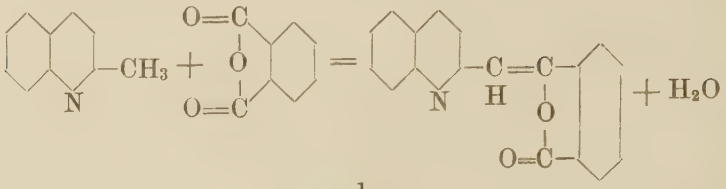
In einer eingehenden Abhandlung[3]) führten sie dann aus, dass reines Chinolin mit Phtalsäureanhydrid den gelben Farbstoff nicht liefert, sondern nur das Steinkohlentheerchinolin; so musste in diesem dann eine bisher nicht daraus abgeschiedene Base enthalten sein.

Jacobsen und Reimer isolierten diese durch Erhitzen des Farbstoffs mit concentrierter Salzsäure und identifizierten sie mit dem von Doebner und v. Miller[4]) dargestellten Chinaldin, welches letztere durch Einwirkung von Paraldehyd auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt hatten. Auch Drewsen[5]) hatte die Base synthetisch durch Reduktion von o-Nitrobenzidenaceton erhalten.

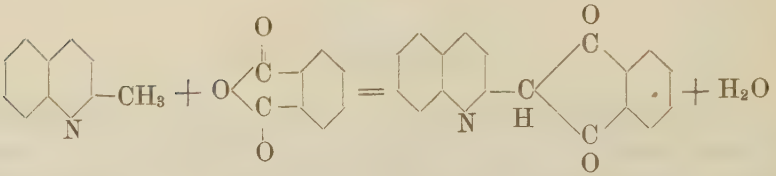
Dieses Chinaldin gibt nun in der That beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in molekularen Verhältnissen, indem das Anhydrid in

1) Ber. Deut. Chem. Gesell. 16, 297.
2) „ „ „ „ 16, 513.
3) „ „ „ „ 16, 1082.
4) „ „ „ „ 14, 2812.
5) „ „ „ „ 16, 1953.

die Methylgruppe der Base eingreift, den oben erwähnten gelben Farbstoff, gemäss der Gleichung:



oder



Die Fähigkeit, mit Phtalsäureanhydrid gelbe Farbstoffe zu liefern, kommt allen Homologen des Chinolins zu, soweit diese eine Methylgruppe in der Py-1-Stellung besitzen, also Derivate des Chinaldins. Besonders darunter sind Paramethylchinaldin [1]), Kumochinaldin [2]) und Trimethylchinaldin [2]) zu erwähnen.

Diese Thatsachen deuteten darauf hin, dass die Methylgruppe des Chinaldins durch eine besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, was in der Folge bestätigt wurde.

Fast gleichzeitig fanden Wallach und Wüsten [3]) und Jacobsen und Reimer [4]), dass beim Erhitzen von Chinaldin mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink unter Austritt von einem Molekül Wasser Benzylidenchinaldin entsteht nach der Gleichung:

$$C_9H_6N-CH_3 + OHC-C_6H_5 = C_9H_6N-CH=CH-C_6H_5 + H_2O.$$

In ganz ähnlicher Weise reagierten m-Nitrobenzaldehyd, sowie o- und p-Oxybenzaldehyd. Merkwürdiger Weise kondensiert sich auch das Py-3-Methylchinolin, das Lepidin mit den erwähnten Aldehyden.

Paraldehyd gibt, wie Eisele [5]) fand, beim Erhitzen mit Chinaldin in molekularem Verhältnis während 4—5 Stunden auf 210° Py-1-α-Allylchinolin, gemäss folgender Gleichung:

$$C_9H_6N-CH_3 + OHC-CH_3 = C_9H_6N-CH=CH-CH_3 + H_2O.$$

1) Ber. Deut. Chem. Gesell. 16, 2602.
2) Friedländer 1877—1887, 162.
3) Ber. Deut. Chem. Gesell. 16, 2002.
4) „ „ „ „ 16, 2602.
5) „ „ „ „ 20, 2043.

Auch der p-Chinaldehyd[1]) ist im Stande, sich mit Chinaldin zu kondensieren. v. Miller und Kinkelin[2]) erhielten durch Erhitzen der beiden Substanzen auf 150° einen schön krystallisierenden, kanariengelben Farbstoff von der Zusammensetzung:

$$C_9H_6N—CH = CH—C_9H_6N—CH_3.$$

In einer vorläufigen Mitteilung erwähnte Cleve[3]), dass beim Zusammenbringen von Chinaldin und Formamid in der Kälte ein Additionsprodukt entsteht, dessen Konstitution im Zweifel lag.

Weiter fanden v. Miller und Spady[4]) und gleichzeitig Einhorn[5]) im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Darstellung von im Pyridinkern substituierten Chinolinderivaten, dass sich Chloral mit Chinaldin nach 8—10stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Wasseraustritt verbindet zu Py-1-ω-Trichlor-α-oxychinolin, nach der Gleichung:

$$C_9H_6N—CH_3 + OHC—CCl_3 = C_9H_6N—CH_2—CHOH—CCl_3.$$

v. Miller und Spady prüften zunächst das Verhalten des Körpers beim Kochen mit kohlensaurem Kali in wässriger Lösung und fanden, dass dabei Chinolylacrylsäure entsteht. Die Reaktion ist folgendermassen zu formulieren:

$$C_9H_6N—CH_2—CHOH—CCl_3 + 2K_2CO_3 =$$
$$= C_9H_6N—CH=CH—COOK + 2CO_2 + 3KCl.$$

Diese Säure bei der Oxydation mit Permanganat unter Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen lieferte Chinaldehyd nach der Gleichung:

$$C_9H_6N—CH=CH—COOH + 4O = C_9H_6N—CHO + 2CO_2 + H_2O.$$

Um ein Molekül Wasser aus dem Trichloroxypropylchinolin abzuspalten, behandelten Einhorn und Lehnkering[6]) das Chinaldinchloralcondensationsprodukt mit Phosphorpentachlorid. Der entstehende Körper ist Py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin und besitzt die Formel $C_9H_6N—CH=CH—CCl_3$. Merkwürdiger Weise lässt sich derselbe mit kohlensaurem Kali nicht zur Chinolylacrylsäure verseifen. Einhorn[7])

---

1) v. Miller stellte p-Chinaldehyd dar durch Erhitzen von p-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd und Salzsäure und vorsichtiger Oxydation der entstehenden B-3-Chinaldinacrylsäure $COOH—CH=CH—C_9H_5—CH_3$.

2) Ber. Deut. Chem. Gesell. 18, 3238.
3) „ „ „ „ 20, 76.
4) „ „ „ „ 18, 3406.
5) „ „ „ „ 18, 3466.
6) Ann. 246, 166.
7) Ann. 246, 166.

beobachtete weiter, dass durch Erwärmen des ursprünglichen Kondensationsproduktes mit einer 20 proc. alkoholischen Kalilösung eine bessere Ausbeute an Chinolylacrylsäure zu gewinnen ist. Ihrer ungesättigten Natur gemäss vermag die Chinolylacrylsäure Halogenwasserstoff zu addieren. Durch Erwärmen der Chinolylacrylsäure mit Bromwasserstoffeisessig unter Druck gelang es Einhorn und Lehnkering[1]) das bromwasserstoffsaure Salz der Chinolyl-β-Brompropionsäure

$$C_9H_6N-CHBr-CH_2-COOH,\ HBr$$

zu erhalten. Durch Einwirkung von verdünnter Soda in der Kälte lieferte dieses ein β-Lacton von der Formel:

$$C_9H_6N-\underbrace{CH-CH_2-CO}_{O}$$

Geht die Einwirkung der Soda energischer vor sich, was in der Wärme der Fall ist, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das Py-1-Chinolyläthylen $C_9H_6N-CH{=}CH_2$.

Die Überführung des HBr-Salzes der Chinolyl-β-Brompropionsäure in das Chinolyl-β-Lactamid wurde in der Weise ausgeführt, dass das Salz in wenig Wasser suspendiert, mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak versetzt wurde. Die Reaktion verlief folgendermassen:

$$C_9H_6N-CHBr-CH_2-COOH,\ HBr + 3NH_4OH =$$
$$= C_9H_6N-CHOH-CH_2-CONH_2 + 2NH_4Br + 3H_2O$$

Das Lactamid geht durch Kochen mit Salzsäure in das salzsaure Salz der Chinolyl-β-oxypropionsäure über.

Die Einwirkung von Ätznatron auf das Chinaldinkondensationsprodukt in alkoholischer oder wässriger Lösung verlief, wie Einhorn[2]) fand, anders als die Einwirkung von Ätzkali. Die Bildung der Chinolylacrylsäure trat sehr zurück und das Kondensationsprodukt wurde unter Chlorabspaltung in das Natriumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure übergeführt.

$$C_9H_6N-CH_2-CHOH-CCl_3 + 4NaOH =$$
$$= C_9H_6N-CH_2-CHOH-COONa + 3NaCl + 2H_2O.$$

Die Oxydation der Chinolyl-α-oxypropionsäure mittelst Chamäleonlösung bewirkte eine Abspaltung von Ameisensäure (bezw. Kohlensäure und Wasser), und es entstand Chinolylacetaldehyd $C_9H_6N-CH_2-CHO$, den Einhorn auch erhielt durch Erhitzen der Chinolyl-α-oxypropion-

1) Lieb. Ann. (246) 166.

2) Ber. Deut. Chem. Gesell. 18, 3466; 19, 906.

säure, resp. des Natriumsalzes derselben, mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100°—120° nach dem Vorgange:

$C_9H_6N—CH_2—CHOH—COOH = C_9H_6N—CH_2—CHO + CO + H_2O$.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Alfred Einhorn habe ich eine Reihe von neuen Derivaten der Py-1-Chinolyl-, acryl- und α-oxypropionsäure dargestellt, Versuche, über welche Einhorn und Carlier[1]) bereits in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine kurze, vorläufige Mitteilung publiziert haben. Ich habe die dort nur skizzierten Versuche einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und dieselben zunächst verbessert, ergänzt und dann weiter geführt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Zur Darstellung der Chinolylacrylsäure nach v. Miller und Spady[2]) kocht man das Chloralchinaldinkondensationsprodukt während 3—4 Stunden mit kohlensaurem Kali. Säuert man nun die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich ein Teil der Chinolylacrylsäure aus; den in Lösung gebliebenen Rest der Säure gewinnt man als Bariumsalz durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Chlorbarium.

Nach Einhorn kocht man das Kondensationsprodukt 3—4 Minuten mit alkoholischem Kali, lässt das Kalisalz der Acrylsäure sich abscheiden, löst es nach dem Filtrieren in Wasser auf, und fällt die freie Acrylsäure durch Salzsäure. Der gelöst gebliebene Anteil wird wie oben als Bariumsalz abgeschieden.

Küster[3]) gibt an, dass er bei genannter Reaktion neben freier Chinolylacrilsäure das Bariumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure bekommen habe. Um nun zu entscheiden, ob aus dem Filtrat von der Chinolylacrylsäure das Bariumsalz dieser Säure oder, wie Küster angibt, das Salz der Chinolyl-α-oxypropionsäure abgeschieden wird, habe ich diese „Mutterlaugensalze" eingehend studiert und zu gunsten der Angaben Küsters nur gefunden, dass die Reaktionsflüssigkeiten bei verschiedenen Versuchen gelb bis tiefrot gefärbt waren, was der Anwesenheit der Chinolyl-α-oxypropionsäure entsprechen würde. Ich fand ferner, dass nach dem Entfernen der durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedenen Chinolylacrylsäure ein rötlich gelbes, schwer lösliches Bariumsalz aus der ammoniakalisch gemachten Lösung zu gewinnen ist. Aber die im experimentellen Teil angegebenen Versuche zeigen,

1) Ber. Deut. Chem. Gesell. 23, 2894.
2) „ „ „ „ 18, 3408.
3) Inaug.-Dissert. Leipzig 1889.

dass das schwer lösliche Salz lediglich aus dem Bariumsalz der Chinolylacrylsäure besteht. Das Vorhandensein der Chinolyl-α-oxypropionsäure war in keinem Falle nachzuweisen. Der Irrtum Küsters erklärt sich daraus, dass das Bariumsalz der Chinolylacrylsäure zwei Moleküle Krystallwasser enthält, die sich nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernen lassen. Nun muss aber das Bariumsalz der Oxypropionsäure, wenn es ein Molekül Krystallwasser enthält, dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie das Salz der Chinolylacrylsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Nascierenden Wasserstoff gegenüber zeigt die Chinolylacrylsäure ihre ungesättigte Natur. Zwei Atome Wasserstoff werden leicht an die doppelte Bindung angelagert unter Bildung der Chinolylpropionsäure, gemäss der Gleichung:

$$C_9H_6N—CH=CH—COOH + H_2 = C_9H_6N—CH_2—CH_2—COOH.$$

Die Reduktion ist ebenso leicht durch 5 proc. Natriumamalgam als durch Zinn und Salzsäure zu bewirken. Lässt man diese Reduktionsmittel länger und im Überschuss auf die Acrylsäure einwirken, so geht der Reduktionsprozess weiter und es bildet sich der Chinolylpropylalkohol nach dem Vorgange:

$$C_9H_6N—CH=CH—COOH + 3H_2O = \\ = C_9H_6N—CH_2—CH_2—CH_2OH + H_2O.$$

Der Reduktionsverlauf zeigt, dass die Acrylsäure hierbei unzweifelhaft zunächst in der Propionsäure übergeht, die dann weiter zum Propylalkohol reduziert wird.

Der Chinolylpropylalkohol erwies sich als eine ausserordentlich indifferente Verbindung, die weder beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor, noch bei der Destillation über Zinkstaub verändert wird.

Über die Konstitution des Chinolylpropylalkohols erlangte ich erst Klarheit, als es gelang, ihn in die Chinolylpropionsäure überzuführen.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Chinolylacrylsäure zwei Atome Wasserstoff addiert, sowie ein Molekül Bromwasserstoffsäure, habe ich erwartet, dass dieselbe ebenfalls leicht zwei Atome Brom fixieren würde. Alle Versuche in dieser Richtung waren aber ohne Erfolg, da das Brom unter verschiedenen Bedingungen substituierend und nicht addierend wirkte. In der Reaktionsmasse war ein Gemisch von im Chinolinkern bromierten Acrylsäuren und Perbromiden derselben nachzuweisen. Eine gesättigte, bromierte Säure war nur spurenweise entstanden.

Die Oxydation der Chinolylacrylsäure mittelst Chamäleonlösung in der Wärme, wobei Chinaldehyd entsteht, findet eine Analogie in

dem Verhalten der Zimmtsäure[1]) gegen dasselbe Oxydationsmittel, wodurch sie in Bittermandelöl übergeführt wird.

Diese Analogie wurde weiter verfolgt, indem ich das Verhalten der Chinolylacrylsäure bei vorsichtiger Oxydation, nach der Methode von Fittig[2]) prüfte. Unter Addition von zwei Hydroxylgruppen entstand die Chinolylglycerinsäure, was der Bildung der Phenylglycerinsäure aus der Zimmtsäure völlig entspricht, sowie der Bildung von Trauben[3]) und i-Weinsäure[3]) aus Fumar- resp. Maleïnsäure.

$$C_9H_6N—CH=CH—COOH + H_2O + O =$$
$$= C_9H_6N—CHOH—CHOH—COOH.$$

Durch die Darstellung der Chinolylglycerinsäure ist die Reihe der Py-1-Chinolyloxypropionsäuren vervollständigt.

Wie schon erwähnt wurde, fand Einhorn bei dem Studium der Chinolyl-α-oxypropionsäure, dass unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln und zwar einer kalten 5 proc. Permanganatlösung, diese Säure Ameisensäure abspaltet und in den Chinolylacetaldehyd übergeht. Um das nächste Homologe der Chinaldinsäure, nämlich die Chinolylessigsäure darzustellen, versuchte ich die Oxydation der Chinolyl-α-oxypropionsäure noch weiter zu treiben, um den entstehenden Acetaldehyd womöglich direkt in die Chinolylessigsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde das Natriumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure in der Wärme mit einem Überschuss concentrierter Chamäleonlösung behandelt. Die Chinolylessigsäure wurde aus der Reaktionsflüssigkeit in befriedigender Ausbeute gewonnen.

Die Reaktion, welche offenbar in zwei Phasen verläuft, wird folgender Weise formuliert:

I. $C_9H_6N—CH_2—CHOH—COOH + O =$
$$= C_9H_6N—CH_2—CHO + CO_2 + H_2O.$$

II. $C_9H_6N—CH_2—CHO + O = C_9H_6N—CH_2—COOH.$

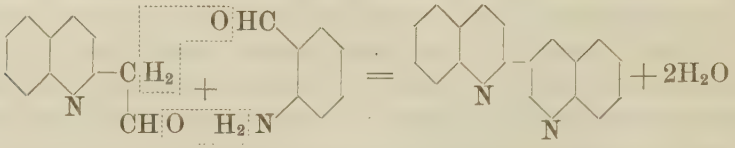
Aus dem Chinolylacetaldehyd lässt sich die zugehörige Säure auch durch Oxydation mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung gewinnen.

Es wurde auch versucht, den Chinolylacetaldehyd mit o-Amidobenzaldehyd zu kondensieren, in der Absicht, zu einem Dichinolyl zu gelangen. In der That gelingt diese Reaktion sehr leicht, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung mit etwas Natronlauge zu-

---

1) Beilstein.
2) Ber. Deut. Chem. Gesell. 21. 920.
3) Beilstein I, 614—618.

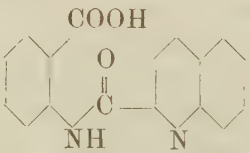
sammenbringt. Bei der Reaktion traten aus den beiden Aldehyden zwei Moleküle Wasser aus, und es bildet sich ein Dichinolyl gemäss folgender Gleichung:



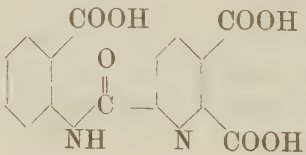
Nach dieser Synthese können die zwei Chinolylgruppen nur an den Stellen Py-1-Py-2- verbunden sein, es ist daher das Py-1-Py-2-Dichinolyl.

Beim Vergleichen der Eigenschaften des Py-1-Py-2-Dichinolyls mit denen der sieben schon bekannten Isomeren fällt sehr bald die genaue Übereinstimmung mit den von Weidel und Stache[1]) dargestellten Py-1-Py-1-Dichinolyl auf, welches beim Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht.

Der Schluss, dass die beiden Chinolylreste des Dichinolyls von Weidel in der Py-1-Py-1-Stellung verbunden sind, wurde aus einer sehr eingehenden Untersuchung[2]) gezogen. Es wurde aus dem Dichinolyl durch energische Oxydation eine Reihe von Säuren gewonnen und als Chinaldin-, Isocinchomeron-, α-Oxyisocinchomeron- und Anthranilsäure identifiziert. Eine intermediär gebildete Säure wurde isoliert und mit dem Namen Kyklothraustinsäure belegt. Weidel[3]) erhielt diese Säure auch auf synthetischem Wege durch Zusammenschmelzen von Chinaldin- und Anthranilsäure und gab ihr daher die Formel:



Die durch weitere Oxydation der Kyklothraustinsäure entstehende Pyridanthrylsäure fasste er daher als nächstes Abbauprodukt auf von der Konstitution:



1) Monatsheft 2, 491.
2) „ 7, 280.
3) „ 8, 197.

Die Bildung aller dieser Oxydationsprodukte, hauptsächlich die Synthese der Kyklothraustinsäure veranlasste Weidel anzunehmen, dass in seinem Dichinolyl die beiden Chinolylgruppen in die Py-1-Stellung mit einander verbunden sind. Nachdem ich nunmehr festgestellt habe, dass das Weidel'sche Dichinolyl mit meinem synthetisch erhaltenen Py-1-Py-2-Dichinolyl, über dessen Konstitution kein Zweifel herrschen kann, identisch ist, scheint es dringend geboten, dass die Weidel-Strache-Wilhelm'schen Arbeiten über das sogenannte Py-1-Py-1-Dichinolyl einer Revision unterzogen werden, ganz besonders steht auch die Synthese des wichtigsten Weidel-schen Oxydationsproduktes, der Kyklothraustinsäure, in diametralem Gegensatz zu unseren Befunden, indem die von Weidel dieser Säure zugeschriebene Konstitution unmöglich in Einklang gebracht werden kann mit dem für das Weidel'sche Dichinolyl nunmehr erbrachten Nachweis, dass es die Struktur eines Py-1-Py-2-Dichinolyls besitzt.

Experimenteller Teil.

Py-1-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin.

Dieser, als Ausgangsmaterial benützte Körper, wurde nach den von Miller und Spady[1]) einerseits und Einhorn[2]) andererseits angegebenen Methoden dargestellt, indem man 50 g Chinaldin mit 60 g Chloral in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmte. Anstatt nun nach v. Miller und Spady ohne Verdünnungsmittel oder nach Einhorn mit Chlorzink zu kondensieren, erwies es sich zweckmässiger, den Kolbeninhalt am Anfang mit etwa 20 g Amylacetat zu verdünnen, weil dadurch die sonst leicht eintretende dunkle Färbung oder eventuelle Verkohlung verhindert wird.

Schon in der Kälte scheidet sich ein lockeres, weisses Chinaldin-Chloraladditionsprodukt aus, das beim Erwärmen sich auflöst und in das beständige Kondensationsprodukt übergeht. Nach einer halben Stunde erstarrt der ganze Kolbeninhalt krystallinisch, falls das angewendete Chinaldin rein war.

Die Ausbeute ist quantitativ und hängt nur von der Reinheit des Chinaldins ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol ist das Kondensationsprodukt rein.

Py-1-Chinolylacrylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure aus dem Chinaldinchloralkondensationsprodukt sind zwei Mittel geeignet. v. Miller und Spady[3])

1) Ber. Deut. Chem. Gesell. 18, 3402.
2) „ „ „ „ 18, 3465.
3) Ber. 18, 3402.

benützte eine wässrige Lösung von kohlensaurem Kali, erhielten aber dadurch keine ganz befriedigende Ausbeute an Acrylsäure. Einhorn und Lehnkeering[1]) bekamen etwas bessere Resultate, als sie auf das Kondensationsprodukt 3—4 Minuten eine 20proc. alkoholische Kalilösung einwirken liessen. In diesem Falle lässt sich die Ausbeute an Acrylsäure noch beträchtlich erhöhen, wenn man in siedendes alkoholisches Kali das Kondensationsprodukt nicht auf einmal, wie früher geschah, einträgt, sondern in kleinen Portionen innerhalb zweier Stunden. Hierauf wird die Reaktionsmasse noch eine Stunde weiter gekocht und heiss von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz der Chinolylacrylsäure fast vollständig aus und wird dann abfiltriert und in Wasser aufgelöst. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt die freie Acrylsäure momentan aus.

Nach dem Abfiltrieren derselben ist nach v. Miller und Spady[2]) eine in Lösung gebliebene weitere Portion als ein schwer lösliches Bariumsalz zu gewinnen, indem man das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak und Chlorbarium versetzt und einige Zeit stehen lässt. Küster[3]) gibt im Gegensatz zu v. Miller und Spady an, dass dieses das Bariumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure

$$(C_9H_6N—CH_2—CHOH—COO)_2Ba$$

sei. Um den Widerspruch der beiden Angaben aufzuklären, habe ich aus diesem Mutterlaugenbariumsalz ein Silber- und salzsaures Salz dargestellt und alle diese Salze mit den entsprechenden Verbindungen aus der Chinolylacrylsäure verglichen.

Die Mutterlaugen, woraus das Bariumsalz durch Chlorbarium gewonnen wurde, waren in den meisten Fällen rot gefärbt und rochen schwach nach Chinolylacetaldehyd.

Zuerst wurde das ausgefällte, rohe Bariumsalz aus heissem Wasser umkrystallisiert und dadurch kleine, warzenförmig gruppierte, weisse Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Nach den Angaben von Einhorn[4]) dagegen scheidet sich das Bariumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure aus heissem Wasser in Form von tiefroten glänzenden Schuppen aus.

---

1) Ann. (246) 164.
2) Ber. Deut. Chem. Gesell. 18, 3408.
3) Inaug.-Diss. Leipzig 1889.
4) Privatmitteilung.

Bariumbestimmung:

Bei 110° getrocknet, lieferten 0,3438 g Substanz, im Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1408 g $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{24}H_{16}N_2O_4Ba$:	$C_{24}H_{16}N_2O_4Ba + 2H_2O$:	
Ba 25,70 %	24,07 %	24,07 %.

Diese Zahlen stimmen also mit dem für das Bariumsalz der Chinolylacrylsäure berechneten Werte nicht überein, sondern mit einem Salze, das zwei Moleküle Wasser enthält. Der Versuch, bei höherer Temperatur ein wasserfreies Salz zu erhalten, war ohne Erfolg, da über 110° Zersetzung eintrat.

Silbersalz.

Löst man das zuvor beschriebene Bariumsalz in heissem Wasser auf und setzt salpetersaures Silber im Überschuss zu, so fällt ein schwer löslicher, voluminöser, perlweisser Niederschlag aus, den man abfiltriert, wäscht und auf Thon trocknet. Das Salz lässt sich schlecht aufbewahren; man muss es also sofort bei 110° trocknen und analysieren.

Silberbestimmung:

0,2175 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0765 g Met. Silber.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{12}H_8NO_2Ag$:	$C_{12}H_{10}NO_3Ag$:	
Ag 35,29 %	33,33 %	35,17 %.

Salzsaures Salz.

Aus dem Bariumsalz lässt sich weiter ein salzsaures Salz darstellen, wenn man zu einer wässrigen Lösung des Bariumsalzes einige Tropfen verdünnter Salzsäure gibt. Es scheiden sich allmählich lange, prismatische, stark lichtbrechende Nadeln aus, von hohem, aber nicht konstantem Schmelzpunkt.

Bariumsalz der Chinolylacrylsäure.

$C_{24}H_{16}N_2O_4Ba + 2H_2O$.

Chlorbarium fällt aus einer ammoniakalischen Lösung der Chinolylacrylsäure ein in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliches Bariumsalz aus. Das so gefällte Salz ist ein feines, weisses Pulver; durch Umkrystallisieren aber aus heissem Wasser scheidet es sich in warzenförmig gruppierten Nadeln aus.

Bariumbestimmung:

Bei 110° getrocknet gaben 0,4856 g Substanz im Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1983 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_2O_4Ba.2H_2O$:	Gefunden:
Ba 24,07 %	24,00 %.

Auch hier stimmen die Zahlen nur dann auf das Bariumsalz der Chinolylacrylsäure, wenn zwei Moleküle Krystallwasser zugerechnet werden. Eine Krystallwasserbestimmung war ebenfalls nicht durchzuführen, da unter 110° das Gewicht des Salzes konstant blieb und bei noch höherer Temperatur Bräunung eintrat.

Silbersalz der Chinolylacrylsäure.

$C_{12}H_8NO_2Ag$.

Aus wässriger oder ammoniakalischer Lösung der Acrylsäure scheidet sich durch Zusatz von salpetersaurem Silber das Silbersalz als ein voluminöser, silberweisser Niederschlag aus. Am Licht schwärzt sich das Salz sehr schnell, man muss es also sofort bei 110° trocknen und analysieren.

Silberbestimmung:

0,1847 g Substanz im Tiegel geglüht, hinterliessen 0,0660 g Met. Silber.

Berechnet für $C_{12}H_8NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag 35,21 %	35,51 %.

Salzsaures Salz der Chinolylacrylsäure.

$C_{12}H_8NO_2$, HCl.

Das salzsaure Salz fällt nach längerem Stehen aus, wenn man die freie Acrylsäure in verdünnter Salzsäure auflöst. Je verdünnter die Lösung, desto länger und schöner scheiden sich prismatische, lichtbrechende Nadeln ab, die keinen konstanten Schmelzpunkt besitzen.

Eine tabellarische Übersicht der oben beschriebenen Salze bringt die Identität des Bariumsalzes der Chinolylacrylsäure und des schwer löslichen aus den Mutterlaugen der Acrylsäure ausgefällten Bariumsalzes noch deutlicher zum Ausdruck, wodurch die Resultate v. Miller und Spady's ihre Bestätigung finden.

	Chinolylacrylsäure	Das Bariumsalz besteht:
Ba-Salz	Weisse, warzenförmig gruppierte Nadeln. Krystallisiert mit zwei Mol. Krystallwasser, das nicht bei 110° entweicht.	aus weissen, warzenförmig gruppierten Nadeln. Bei 110° enthält es noch zwei Mol. Krystallwasser.
Ag-Salz	Voluminöser, weisser Niederschlag. Schwer löslich. Schwärzt sich am Licht.	aus voluminösem, weissem Niederschlag. Schwer löslich. Schwärzt sich am Licht.
HCl-Salz	Lange, prismatische Nadeln, lichtbrechend. Besitzen keinen konstanten Schmelzpunkt.	aus langen, prismatischen Nadeln. Hoher, aber nicht konstanter Schmelzpunkt. Stark lichtbrechend.

Chinolylacrylsäureäthylester.

$C_9H_6N—CH=CH-COOC_2H_5$.

Werden 3 g Chinolylacrylsäure in absolutem Alkohol gelöst, zwei Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet und hierauf noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht, so hinterbleibt beim Eindunsten ein öliger Rückstand, der auf Zusatz von Wasser einige Verunreinigungen abscheidet, die man abfiltriert. Soda fällt aus der wässrigen Lösung einen weissen festen Ester, der nach Abfiltrieren und Trocknen sich in heissem Ligroïn auflösen lässt und sich daraus in Gestalt von flachen, fettglänzenden Nadeln ausscheidet. Schmelzpunkt 73°.

Zur Elementaranalyse wurde die Substanz im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Analyse:

0,1702 g Substanz gaben 0,4631 g CO_2 und 0,0101 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C 74,00 %	74,20 %
H 5,72	5,98

Py-1-Chinolylacrylsäureamid.

$C_9H_6N—CH=CH—CO.NH_2$.

1 g Acrylsäure wird in einem Reagenzglas mit wenig Phosphoroxychlorid zusammengebracht, wodurch teilweise Auflösung der Säure bewirkt wird. Um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, wird die berechnete Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen einge-

tragen. Nachdem sich die Acrylsäure hierbei vollständig aufgelöst hat, erwärmt man noch etwa eine halbe Minute.

Nach dem Erkalten giesst man das gebildete Säurechlorid langsam in abgekühltes, konzentriertes Ammoniak, wodurch die Überführung in das Amid bewirkt wird nach der Gleichung:

$$C_9H_6N-CH=CH-COCl + 2NH_3 = \\ = C_9H_6N-CH=CH-CONH_2 + NH_4Cl.$$

Das Säureamid scheidet sich krystallinisch ab und kann alsbald abfiltriert und getrocknet werden. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man lange, farblose Nadeln, die bei 175°—176° ohne Zersetzung schmelzen.

Sie sind in Alkohol, Sprit oder Benzol in der Wärme leicht löslich, in der Kälte aber unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

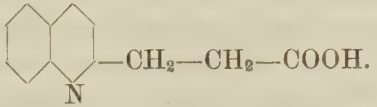
0,2145 g Substanz bei 103° getrocknet lieferten 27,5 ccm N. Bar. corr. = 713,30 mm; t = 15°.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N 14,14%	14,07%.

Das Chinolylacrylsäureamid ist im stande, mit Säuren Salze zu bilden. Das salzsaure Salz scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten in wässriger Lösung in Form von faserigen Nadeln ab.

Das Platindoppelsalz fällt als orangegelbes Pulver aus, wenn man eine salzsaure Lösung des Amids mit überschüssigem Platinchlorid versetzt. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Py-1-Chinolylpropionsäure.



$$-CH_2-CH_2-COOH.$$

5 g Chinolylacrylsäure werden in einem Kolben mit 50 ccm reiner Salzsäure zusammengebracht. Sofort entsteht ein dicker Krystallbrei des salzsauren Salzes der Acrylsäure. Trägt man jetzt 15 g granuliertes Zinn ein und erwärmt sehr gelinde, so findet eine lebhafte Gasentwickelung statt und die Acrylsäure wird reduziert. Zweckmässig wird die Reaktionsmasse häufig durchgeschüttelt, um eine gleichmässige Reduktion zu ermöglichen.

Sobald die letzte Spur von dem Krystallbrei verschwunden ist, giesst man die Flüssigkeit von dem überschüssigen Zinn ab, dampft auf dem Wasserbade stark ein und löst die entstehende Krystallmasse

in viel Wasser auf. Hierauf wird das Zinn in der Wärme durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelzinn abfiltriert und die farblose Lösung bis zum Trocknen eingedampft. Das zurückbleibende salzsaure Salz der Chinolylpropionsäure kann man leicht mittelst Ammoniak in das Ammoniumsalz umwandeln und dasselbe so lange auf dem Wasserbade erwärmen, bis es vollständig zersetzt ist.

Durch zweimaliges Auskochen mit Aceton trennt man die freie Propionsäure von dem Chlorammonium und nach dem Verjagen des Acetons und Umkrystallisieren aus heissem Benzol scheidet sich die Propionsäure in Form von grossen, fettglänzenden Blättchen aus vom Schmelzpunkt 122°—123°. In Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton ist sie leicht löslich, in Wasser und Ligroïn unlöslich.

Die Ausbeute beträgt ca. 3 g Propionsäure. Die Gewinnung der freien Propionsäure aus dem salzsauren Salz lässt sich auch bewerkstelligen, indem man das Salz in wenig Wasser auflöst und vorsichtig mit Soda neutralisiert. Die freie Säure scheidet sich sofort krystallinisch aus und kann dann abfiltriert und umkrystallisiert werden.

Die Reduktion der Chinolylacrylsäure wurde auch in alkalischer Lösung versucht, indem die Acrylsäure in verdünnter Natronlauge aufgelöst und dazu innerhalb fünf Stunden allmählich das zehnfache der berechneten Menge 5 proc. Natriumamalgams gegeben wurde. Nach dem Abfiltrieren des Quecksilbers säuert man das Filtrat mit Salzsäure an und dampft die Lösung bis zur Trockene ein. Aus dem festen Rückstand extrahiert man das salzsaure Salz der Chinolylpropionsäure mit heissem Sprit und nach dem Verjagen der Lösungsmittel ist die freie Chinolylpropionsäure nach den oben angegebenen Methoden zu gewinnen.

Der Nachteil dieser leicht ausführbaren Methode besteht darin, dass zu gleicher Zeit mit der Propionsäure auch eine nicht unbeträchtliche Menge Chinolylpropylalkohol entsteht, was die Ausbeute an Propionsäure sehr beeinträchtigt.

Elementaranalysen:

Im Vacuum getrocknet gaben 0,1161 g Substanz 0,3054 g CO_2 und 0,0592 g H_2O. 0,2054 g Substanz gaben 13 ccm N.

Bar. corr. = 721,66 mm. t = 19°.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C 71,64%	71,73%
H 5,47	5,66
N 6,96	6,90

Da die Chinolylpropionsäure sowohl sauere als auch basische Eigenschaften besitzt, so ist sie im stande zwei Reihen von Salzen zu bilden.

Platindoppelsalz der Chinolylpropionsäure.

$(C_9H_6N—CH_2—CH_2—COOH)_2$, 2HCl, $PtCl_4$.

Löst man die Chinolylpropionsäure in verdünnter Salzsäure auf und versetzt diese Lösung mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz der Propionsäure als ein krystallinisches Pulver aus. Aus wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, erhielt man kleine, tief braunrote Blättchen, die bei 195° sich schwärzen und bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Platinbestimmung:

0,1334 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0322 g Met. Platin.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2O_4$, 2HCl, $PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 23,93 %	23,95 %.

Aus einer ammoniakalischen Lösung der Propionsäure lässt sich leicht mittelst Chlorbarium oder Chlorcalcium das Barium- resp. Calciumsalz der Säure darstellen. Das Bariumsalz scheidet sich als ein weisses Pulver sofort aus. Es ist aber in heissem, wie kaltem Wasser kaum löslich und lässt sich nicht umkrystallisieren.

Das Calciumsalz

$(C_9H_6N—CH_2—CH_2—COO)_2Ca$

dagegen fällt in Form von langen, weissen und auch durchsichtigen, sternförmig gruppirten Nadeln langsam aus, wenn man eine nicht zu konzentrierte Lösung Propionsäure anwendet.

In allen Solventien ist es unlöslich.

Calciumbestimmung:

Bei 110° getrocknet lieferten 0,1448 g Substanz im Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht 0,0452 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_4Ca$:	Gefunden:
Ca 9,09 %	9,18 %.

Amid der Py-1-Chinolylpropionsäure.

$C_9H_6N—CH_2—CH_2—CO.NH_2$.

0,5 g Säure werden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einem Reagensrohre zusammengemischt und einige Tropfen Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Die Säure löst sich auf, eine schnell

vorübergehende Reaktion beginnt, die durch Erwärmen des Rohrinhaltes beendigt wird. Man giesst hierauf die Reaktionsflüssigkeit in kaltes, konzentriertes Ammoniak ein, um das gebildete Propionsäurechlorid in das Säureamid überzuführen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Säureamid vollständig aus. Hierauf wird es abfiltriert und auf Thon getrocknet. Aus heissem Benzol umkrystallisiert, erhält man lange, farblose Nadeln, die bei 149°—150° schmelzen und nach dem Erkalten wieder erstarren.

In heissem Wasser, Alkohol und Benzol ist das Amid leicht, in Petroleumäther dagegen fast unlöslich.

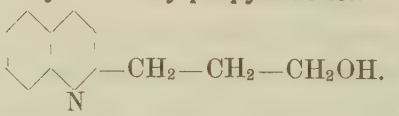
Stickstoffbestimmung:

0,1646 g Substanz gaben 21,6 ccm N.

Bar. corr. = 713 mm. t = 15°.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2$:	Gefunden:
N 14,00 %	14,40 %.

Py-1-Chinolylpropylalkohol.



Man kann diesen Alkohol durch Reduktion der Chinolylacrylsäure darstellen und zwar sowohl unter Anwendung von Natriumamalgam als von Zinn und Salzsäure.

Wenn man 5 g Chinolylacrylsäure in verdünnter Natronlauge auflöst und dazu innerhalb zweier Tage allmählich unter häufigem Umschütteln das 30—40fache der berechneten Menge 5 proc. Natriumamalgams gibt, so lässt sich aus der von Quecksilber abfiltrierten Lösung mit Salzsäure Chinolylpropylalkohol in weissen Flocken abscheiden und ausserdem dem Filtrat mit Chloroform noch eine zweite, in Lösung gehaltene, kleine Menge entziehen. Dass der Propylalkohol in alkalischer Flüssigkeit gelöst bleibt und erst durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt wird, erklärt sich aus der Löslichkeit des Propylalkohols in der wässrigen Lösung des Natronsalzes der Propionsäure.

Die kleine Ausbeute (ca. $1^1/_2$ g) an Propylalkohol nach dieser Methode erklärt sich daraus, dass aus der sauren Lösung eine nicht unbedeutende Menge (etwa 1 g) Propionsäure zu gewinnen ist. Eine bessere Ausbeute an Alkohol erhält man auf folgende Weise:

5 g Chinolylacrylsäure, 50 ccm reine Salzsäure und 20 g granuliertes Zinn werden in einem Rundkolben zusammengebracht und

fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das salzsaure Salz der Acrylsäure, welches anfangs den Kolben erfüllt, löst sich allmählich auf und die Reduktion geht ruhig vor sich.

Nachdem das Zinn zum grössten Teil verschwunden ist, giesst man die Flüssigkeit ab, dampft sie stark ein und giesst den dickölligen Rückstand gleich in zwei Liter kochendes Wasser ein; dadurch wird eine Ausscheidung eines schwer löslichen, aus Chlorzink und Chinolylpropylalkohol bestehenden Öls verhindert und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit findet eine reichliche Ausscheidung des Propylalkohols in Form weisser Flocken statt; diese filtriert man dann ab. Eine weitere Portion desselben Körpers ist zu gewinnen, wenn man aus dem erwärmten Filtrat das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausfällt, abfiltriert und die Flüssigkeit weit einengt. Es scheidet sich hierbei eine weitere Menge Chinolylpropylalkohol aus. Die Ausbeute beträgt 2—3 g.

Eine wässrige Lösung des Natronsalzes der Propionsäure löst, wie bereits bemerkt wurde, beträchtliche Mengen des Alkohols auf.

Der Körper ist in verdünnten Säuren, sowie in Alkalien oder heissem Wasser sehr schwer löslich. Er löst sich aber in heissem Alkohol, Sprit, Benzol und Chloroform leicht auf.

Aus heissem, hoch siedendem Petroleumäther umkrystallisiert, scheidet er sich in Gestalt von glänzenden, fächerförmigen Nadeln aus, die bei 115° schmelzen.

Zur Analyse wurde der Körper bei 50° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Analysen:

I. 0,2550 g Substanz lieferten 0,7185 g CO_2 und 0,1602 g H_2O.
II. 0,1877 g „ „ 0,5302 g „ „ 0,1206 g „
III. 0,2363 g „ „ 16,6 ccm Stickstoff.
Bar. corr. = 718,7 mm. t = 14°.

Diese Zahlen stimmen auf einen Körper, der die empirische Formel $C_{12}H_{13}NO$ besitzt.

Berechnete Werte:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	77,00 %	76,84	77,03	— %
H	6,95	6,98	7,13	—
N	7,48	—	—	7,80

Um das Molekulargewicht des Körpers festzustellen, wurden Bestimmungen nach der Raoult'schen Methode mit einem Beck-

mann'schen Apparat ausgeführt. Das Lösungsmittel war reines, ganz trockenes Benzol und die Gefrierpunkte des Benzols und Benzol + Substanz sind die Mittel von sehr vielen Beobachtungen.

I. 21,81 g Benzol und 0,1047 g Substanz wurden zu diesem Versuche verwendet.

Gefrierpunkt des Benzols	=	2,79°
„ der + Substanz	=	2,645°
Erniedrigung	=	0,145°

$$M = \frac{g \cdot n}{\Delta} = \frac{0{,}48 \times 50^{0}}{0{,}145^{0}} = 165,$$

wo

M = Molekulargewicht,
g = Gramm Substanz per 100 g Lösungsmittel (0,48),
n = Constant der Molekularerniedrigung (für Benzol 50°),
Δ = gefundene Erniedrigung.

II. Zu derselben Menge wurden noch 0,1606 g Substanz zugegeben (0,736 Tl. auf 100 Tl. Benzol).

Gefrierpunkt des Benzols	=	2,645°
„ der + Substanz	=	2,45°
Erniedrigung	=	0,195°

Aus diesem Versuche könnnen wir zwei Werthe ausrechnen — (α) aus der Erniedrigung von den zuletzt zugegebenen 0,736 Teilen und (β) von der totalen Erniedrigung von der im Ganzen angewendeten Substanz, 1,216 Teilen.

$$\text{So gibt } \alpha = \frac{0{,}736 \times 50^{0}}{0{,}195^{0}} = 188$$

$$\text{und } \beta = \frac{1{,}216 \times 50^{0}}{0{,}34^{0}} = 178$$

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$:	Gefunden:		
	I.	II.	
		α	β
Molekulargewicht = 187	165	188	178

Es wurden Versuche angestellt, um einen Einblick in die Konstitution des Körpers zu gewinnen. Insbesondere lag daran, die

Funktion des Sauerstoffatoms nachzuweisen. Zunächst liess ich Phenylhydrazin auf die Verbindung einwirken, und zwar in Eisessiglösung in der Wärme, um eine eventuell vorhandene CO- oder CHO-Gruppe nachzuweisen.

Der Körper erwies sich als unverändert.

Um den Sauerstoff zu entfernen und ein Propylchinolin oder ein Reduktionsprodukt desselben zu erhalten, wurde das Reduktionsprodukt mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Einschmelzrohre fünf Stunden lang auf 140° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war nur wenig Druck nachzuweisen. Jodphosphonium hatte sich ausgeschieden. Nach Zugabe von Wasser schied sich der Körper jedoch unverändert ab.

Um eine Reduktion herbeizuführen, wurde die Verbindung mit Zinkstaub gemischt und über eine meterlange Schicht von heissem Zinkstaub destilliert. Am Ende des Rohres sammelte sich ein schwach gelbes, nach Chinolin riechendes Öl, das bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn war die Ausbeute an unveränderten Körpern eine fast quantitative; ein Zersetzungs- oder Reduktionsprodukt war daher nur in so geringer Menge entstanden, dass ich auf dessen Untersuchung verzichten musste.

Zum Austausch einer eventuell vorhandenen Hydroxylgruppe gegen Chlor wurde der Körper mit dem siebenfachen Gewicht von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid zusammengebracht und 15 Minuten auf 140° im Ölbad erhitzt; er hatte sich dabei nicht verändert.

Ein zweiter Versuch bestand darin, dass der Körper in hoch siedendem Ligroïn gelöst, mit Phosphorpentachlorid innerhalb zweier Tage auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Der Körper erwies sich auch hierbei als unverändert.

Es wurde nun versucht, eine Acetylverbindung darzustellen. Das Reduktionsprodukt wurde zu diesem Zwecke in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und im Rundkolben unter Rückfluss mit geschmolzenem essigsaurem Natron drei Stunden gekocht. Absoluter Alkohol wurde jetzt zugesetzt und so lange erwärmt, bis der Geruch

nach Essigsäure verschwunden war. Nach starkem Eindampfen schied sich auf Zusatz von Wasser die Verbindung wieder unverändert aus.

Schliesslich ging man zu Versuchen über, welche die Darstellung der zugehörigen Säure aus dem Alkohol bezweckten.

Zunächst wurde 1 g Substanz in heisser, verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die berechnete Menge Chromsäure zugegeben. Nach sechsstündigem Kochen unter Rückfluss war die Farbe der Chromsäure fast unverändert und nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatte sich der unveränderte Körper ausgeschieden.

Nach allen diesen vergeblichen Versuchen führte endlich der folgende zum Ziel und gab Aufklärung über die Konstitution der Verbindung. 2 g des Reduktionsproduktes wurden in 500 ccm heissem Wasser suspendiert und eine hinreichende Menge Schwefelsäure zugegeben, um das Auflösen desselben zu ermöglichen. Es wurde dann das sechsfache der berechneten Menge Permanganats langsam in der Wärme eingetragen. Nach zwei Stunden ist die Oxydation beendet und die Lösung wieder farblos geworden. Hierauf neutralisiert man mit Soda und filtriert das ausgeschiedene kohlensaure Mangan ab. Das Filtrat wurde zum Trocknen eingedampft und der Rückstand mit Sprit extrahiert, wodurch das Natriumsalz der gebildeten Säure von dem schwefelsauren Natrium und Soda getrennt wird. Nach Eindampfen der alkoholischen Lösung löst man den festen Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure auf, gibt überschüssiges Ammoniak zu und dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Trocknen ein. Nach weiterem Erhitzen zersetzt sich das Ammoniumsalz der neuen Säure und mit heissem Aceton lässt sich die freie Säure von dem Chlorammonium trennen.

Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 122°—123°. Auch durch ihr Löslichkeitsverhältnis und Aussehen erwies sie sich als identisch mit der oben beschriebenen Chinolylpropionsäure. Die Ausbeute beträgt ca. 40% der theoretischen.

Analyse:

Im Vacuum getrocknet, lieferten 0,1560 g Substanz 0,4089 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C 71,64%	71,48%
H 5,47	5,61

Versuche zur Bromierung der Chinolylacrylsäure.

Nach Versuchen von Einhorn und Lehnkering[1]) besitzt die Chinolylacrylsäure die Fähigkeit, ein Molekül Bromwasserstoff zu addieren unter Bildung der Chinolyl-β-Brompropionsäure

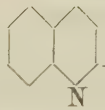
$$C_9H_6N—CHBr—CH_2—COOH.$$

Es war demnach zu erwarten, dass sich zwei Atome Brom an die gleiche Stelle einführen liessen. Küster[2]) hat unter Anwendung einer ungeheueren Menge Chloroform als Lösungsmittel aus der Chinolylacrylsäure durch Einwirkung von Brom eine Chinolyldibrompropionsäure $C_9H_6N—CHBr—CHBr—COOH$ bekommen. Diese neue Säure aber war nicht ganz rein zu erhalten, und die Ausbeute so gering, dass die Methode, um die nötigen Quantitäten der Chinolyldibrompropionsäure darzustellen, nicht zu benützen war.

Ich stellte Versuche an, in denen Eisessig als Lösungsmittel benützt wurde. Freies Brom reagiert mit der Chinolylacrylsäure sehr leicht, ob man in der Kälte oder Wärme arbeitet; das entstehende Reaktionsprodukt aber erwies sich immer als ein Gemenge von im Chinolinkern bromierten Chinolylacrylsäuren, dem Perbromid derselben, und Spuren einer bromierten, gesättigten Säure, die nicht zu trennen waren.

Nach Einhorn und Lehnkering[3]) kann man leicht mittelst Phosphorpentachlorid ein Molekül Wasser aus dem Chinaldin-Chloralkondensationsprodukt $C_9H_6N—CH_2—CHOH—CCl_3$ abspalten und ein Py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin $C_9H_6N—CH=CH—CCl_3$ erhalten, in welchem wie in der Chinolylacrylsäure eine doppelte Bindung vorhanden ist. Diesen Körper habe ich dargestellt in der Absicht, zwei Atome Brom an denselben zu addieren. In diesem Falle erhielt ich als Hauptprodukt durch Einwirkung von überschüssigem Brom und zwar in Eisessiglösung in der Wärme nur das Perbromid des Trichlorpropenylchinolins. Die doppelte Bindung in demselben war unangegriffen.

Py-1-Chinolylglycerinsäure.



$$—CHOH—CHOH—COOH \,.\, 3H_2O.$$

5 g Chinolylacrylsäure wurden in 500 ccm Wasser eingetragen und so viel Soda zugegeben, dass Auflösung der Acrylsäure erfolgte.

1) Ann. (246) 166.
2) Inaug.-Diss. Leipzig 1889.
3) Ann. (246) 166.

Hierauf wurde die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und dazu 800 ccm einer $^1/_2$ proc. Permanganatlösung tropfenweise gegeben, indem man dafür Sorge trug, dass die Flüssigkeit während der Operation durch ein mechanisches Rührwerk fortwährend in Bewegung gehalten wurde. Wenn das Oxydationsmittel zu schnell zutropft oder die Temperatur längere Zeit über 1° steigt, treten Nebenreaktionen ein, welche die Ausbeute an Glycerinsäure wesentlich beeinträchtigen.

Die Oxydation soll zwei Stunden dauern. Nach Beendigung derselben entfernt man den Manganniederschlag, säuert mit Salzsäure stark an und dampft die farblose Flüssigkeit bis zum Trocknen ein. Der feste, aus Kochsalz und dem salzsauren Salz der Chinolylglycerinsäure bestehende Rückstand wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und in der Kälte mit Soda vorsichtig versetzt.

Sobald die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert, scheidet sich die freie Glycerinsäure als ein krystallinisches Pulver aus, das man abfiltriert und auf Thon trocknet.

Die rohe Glycerinsäure enthält als Verunreinigungen kleinere Mengen Chinolylacrylsäure und Chinaldinsäure, die sich leicht von der Glycerinsäure durch Extrahieren mit absolutem Alkohol trennen lassen. Kocht man die Glycerinsäure in verdünntem Alkohol mit Tierkohle, so setzt sie sich nach dem Abfiltrieren und Abkühlen in Form von kleinen, schneeweissen Blättchen ab, die auf 100° erhitzt, Krystallwasser verlieren und zwischen 100° und 150° sich langsam schwärzen und zersetzen. Eine Krystallwasserbestimmung war also nicht ausführbar, da mit dem Verluste des Krystallwassers Zersetzung eintrat.

In absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther ist die Glycerinsäure unlöslich und in heissem Wasser schwer löslich.

Da die Glycerinsäure an der Luft ihr Krystallwasser teilweise verliert, muss man sie schnell auf Thon ausbreiten, mit absolutem Alkohol und Äther waschen und direkt analysieren.

Elementaranalysen:

I. 0,2058 g Substanz bei 100° getrocknet, wodurch teilweise Zersetzung eintrat, gaben 0,4250 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.

II. 0,1842 g Substanz bei 80° eine Stunde getrocknet, gaben 0,3645 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

III. 0,2217 g Substanz vier Stunden an der Luft getrocknet, gaben 0,4176 g CO_2 und 0,1086 g H_2O.

IV. 0,1994 g Substanz eine Stunde an der Luft getrocknet, gaben 0,3659 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

V. 0,1835 g Substanz eine Stunde an der Luft getrocknet, gaben 7,53 ccm N.

Bar. corr. = 748,6 mm. t = 20°.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$:

C	51,80 %
H	4,72
N	6,00

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4 + 3H_2O$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	50,17 %	56,32	53,96	51,36	50,04	— %
H	5,92	4,73	4,84	5,44	6,08	—
N	4,87	—	—	—	—	5,13

Die freie Glycerinsäure, welche mit 3 Molekülen Wasser krystallisiert, zeigt starke reduzierende Eigenschaften. Permanganat oder Chromsäurelösungen werden schon in der Kälte entfärbt und ebenso wird eine ammoniakalische Silberlösung reduziert unter Bildung eines Silberspiegels.

Bariumsalz der Py-1-Chinolylglycerinsäure.

$(C_9H_6N—CHOH—CHOH—COO)_2Ba$.

Aus einer ammoniakalischen Lösung der Glycerinsäure fällt durch Zusatz von Chlorbarium das schwer lösliche Bariumsalz sofort als ein weisses Pulver aus, das beim Stehen aber in eine gallertartige Masse übergeht, jedoch durch Erwärmen wieder in das weisse Pulver verwandelt wird. Da das Salz in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser fast unlöslich ist, wendet man zur Darstellung des Salzes reine Glycerinsäure an und reinigt das Bariumsalz nur durch Waschen mit Wasser.

Bariumbestimmung:

Bei 104° getrocknet gaben 0,1258 g Substanz 0,0491 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_8Ba$:	Gefunden:
Ba 22,79 %	22,94 %

Das Calciumsalz, erhalten durch Einwirkung von Chlorcalcium auf eine ammoniakalische Lösung der Glycerinsäure, ist ebenfalls ein schwer lösliches, weisses Pulver.

Aurochlorat der Chinolylglycerinsäure.

$C_9H_6N—CHOH—CHOH—COOH, HClAuCl_3$.

Das Chlorgolddoppelsalz aus einer salzsauren Lösung der Säure durch Chlorgold gefällt, ist sehr leicht in Wasser, sowie Salzsäure

löslich, scheidet sich aber aus der konzentrierten, wässrigen Lösung in dicken, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 174° ab.

Goldbestimmung:

Im Tiegel geglüht hinterliessen 0,1436 g Substanz 0,0494 g Met. Gold.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_4AuCl_4$:	Gefunden:
Au 34,38 %	34,40 %.

Äthylester.

C_9H_6N —CHOH—CHOH—$COOC_2H_5$.

1 g Glycerinsäure wird in absolutem Alkohol suspendiert und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit wird warm und die Glycerinsäure löst sich allmählich auf. Das Salzsäuregas wird weiter eingeleitet bis zur Sättigung der wieder erkalteten Lösung. Der Alkohol wird nun abgedampft, der ölige Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit Soda versetzt. Der Ester scheidet sich in weissen Flocken aus und kann gleich abfiltriert und getrocknet werden.

Aus heissem Benzol umkrystallisiert, erhält man kleine, fettglänzende Blättchen, die bei 107°—108° schmelzen und in Alkohol und Äther leicht, in Ligroïn aber schwer löslich sind.

Elementaranalyse:

Bei 50° getrocknet gaben 0,1505 g Substanz 0,3549 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.

0,1524 g Substanz gaben 8,2 ccm N.

Bar. corr. = 716,16 mm. t = 23°.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_4$:	Gefunden:
C 64,36 %	64,31 %
H 5,74	5,98
N 5,36	5,70

Der Methylester in entsprechender Weise dargestellt, besteht aus kleinen, stark glänzenden Schuppen, die in Benzol und Ligroïn schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind. Bei 140°—141° schmilzt der Ester ohne Zersetzung.

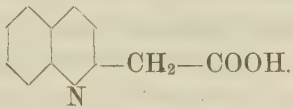
Elementaranalyse:

Im Vacuum getrocknet gaben 0,1966 g Substanz 0,4569 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_4$:	Gefunden:
C 63,15 %	63,28 %
H 5,26	5,65

Es ist zu bemerken, dass der Methyl-, sowie Äthylester fast so stark reduzierende Eigenschaften besitzen, wie die freie Glycerinsäure selbst. Zum Beispiel wird eine ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte reduziert unter Bildung eines Silberspiegels.

Py-1-Chinolylessigsäure.



Bei der Darstellung dieses Körpers kann man zwei Methoden benützen und zwar wird nach der einen der Chinolylacetaldehyd mittelst überschüssigem Silberoxyd oxydiert; nach der anderen aber das Natriumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure in der Wärme durch eine Permanganatlösung in das Natriumsalz der Chinolylessigsäure übergeführt.

Da aber als Ausgangsmaterial in beiden Fällen das Natriumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure $C_9H_6N—CH_2—CHOH—COONa$ angewendet wird, so wurde dieses zunächst nach der Methode von Einhorn[1]) dargestellt, indem man das Chinaldin-Chloralkondensationsprodukt 5—10 Minuten mit einer 2—3 proc. Natronlauge erwärmte und das gebildete Natriumsalz der Chinolyl-α-oxypropionsäure durch Zusatz von absolutem Alkohol ausfällte. Diese Reaktion ist folgendermassen zu formulieren:

$$C_9H_6N—CH_2—CHOH—CCl_3 + 4NaOH =$$
$$= C_9H_6N—CH_2—CHOH—COONa + 3NaCl + 2H_2O.$$

Das Natriumsalz wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert und schied sich nach dem Erkalten der Lösung in langen, orangeroten Nadeln aus.

Zur Darstellung des Chinolylessigsäurealdehyds wurden 5 g des Salzes nach den Angaben von Einhorn in 50 ccm reiner Schwefelsäure gelöst und 15 Minuten auf 100°—120° im Ölbad erhitzt.

Die Chinolyl-α-oxypropionsäure verhält sich wie die α-Oxypropionsäure selbst, indem sie sich in den entsprechenden Aldehyd, nämlich Chinolylacetaldehyd und Ameisensäure resp. Kohlenoxyd und Wasser spalten lässt nach der Gleichung:

$$C_9H_6N—CH_2—CHOH—COONa + H_2SO_4 =$$
$$= C_9H_6N—CH_2—CHO + CO + H_2O + NaHSO_4.$$

1) Ber. Deut. Chem. Gesell. 19, 906.

Nach Beendigung der Reaktion wird die schwefelsaure Lösung abgekühlt, mit Natronlauge versetzt und der ausgeschiedene Aldehyd mit Äther aufgenommen.

Nach Entfernen des Äthers und Umkrystallisieren des Aldehyds aus heissem Benzol wird er zur Darstellung der Chinolylessigsäure direkt in verdünntem Alkohol aufgelöst und mit dem siebenfachen der theoretischen Menge frisch gefällten Silberoxyds unter Rückfluss gekocht. Einige Tropfen Natronlauge werden nach und nach zugesetzt, um die sauer gewordene Flüssigkeit zu neutralisieren und die weitere Oxydation des Aldehyds zu beschleunigen.

Nachdem der Aldehyd verschwunden ist, was gewöhnlich fünf Stunden in Anspruch nimmt, säuert man die Lösung mit Salzsäure an, filtriert das gebildete Chlorsilber ab und dampft das Filtrat zum Trocknen ein. Den festen Rückstand, der aus Kochsalz und dem salzsauren Salz der Chinolylessigsäure besteht, löst man in möglichst wenig Wasser auf und setzt in der Kälte konzentrierte Sodalösung zu, bis die freie Salzsäure soweit abgestumpft ist, dass eine reichliche Ausscheidung von Chinolylessigsäure stattfindet. Die Ausbeute beträgt 50 % der theoretischen.

Zur Darstellung der Chinolylessigsäure nach der zweiten Methode sind die zwei oben besprochenen Reaktionen, d. i. die Spaltung des Natriumsalzes der Chinolyl-α-oxypropionsäure in Chinolylacetaldehyd und die weitere Oxydation desselben in einem Gang ausführbar. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Natronsalzes in 400 g Wasser gelöst und dazu 9 g Permanganat in 200 g Wasser langsam zugesetzt. Die Entfärbung des Permanganats findet leicht statt, zuletzt jedoch muss man die Reaktion durch Erwärmen unterstützen.

Die anfangs tiefrote Lösung wird bald farblos, schliesslich aber tritt gewöhnlich schwache, gelbe Färbung ein. Die Oxydation verläuft offenbar in zwei Phasen, indem zunächst der Chinolylacetaldehyd gebildet wird, welcher erst im weiteren Verlaufe der Reaktion in die zugehörige Säure, resp. das Natronsalz derselben übergeht.

Die schwach gelbe Flüssigkeit wird vom Manganniederschlag abfiltriert und stark eingeengt. In der Kälte setzt man alsdann vorsichtig verdünnte Salzsäure zu, wodurch die freie Chinolylessigsäure als ein schwach gelbes, amorphes Pulver sich abscheidet. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Kocht man die Chinolylessigsäure, in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle unter Rückfluss, so bilden sich nach dem Abfiltrieren und Erkalten kleine, spitzige Prismen, die, in der Schmelzpunktscapillare

rasch erhitzt bei 274°—275° schmelzen und sich schwärzen. Die Ausbeute beträgt 1—1½ g reinen Produktes. Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Säure unzersetzt sublimierbar. In den meisten Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

Elementaranalyse:

Bei 104° getrocknet lieferten 0,1991 g Substanz langsam im Schiffchen verbrannt 0,5125 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.

0,2114 g Substanz lieferten 15 ccm N.

Bar. corr. = 713,5 mm. t = 19°.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$:		Gefunden:
C	70,58%	70,20%
H	4,81	4,91
N	7,48	7,64

In der folgenden Tabelle finden sich die Eigenschaften der homologen Verbindungen Chinaldinsäure, Chinolyl-, Essig- und Propionsäure zusammengestellt.

	Smp.	Eigenschaften
C_9H_6N - COOH	156°	Farblose, asbestähnliche Nadeln. Krystallisiert mit zwei Mol. Wasser. In den meisten Solventien leicht löslich. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Chinolin.
$C_9H_6N—CH_2—COOH$	274°	Weisse, kleine Prismen. Unzersetzt sublimierbar. In den meisten Solventien unlöslich.
$C_9H_6N—CH_2—CH_2—COOH$	123°	Fettglänzende Blättchen. In den meisten Solventien leicht löslich.

Calciumsalz der Py-1-Chinolylessigsäure.

$(C_9H_6N—CH_2—COO)_2Ca$.

Man stellt es am besten dar, indem die ammoniakalische Lösung der reinen Säure mit Chlorcalcium versetzt wird. Die Flüssigkeit trübt sich sofort, aber erst nach dem Stehen scheidet sich das Calciumsalz in kleinen, glänzenden, krystallinischen Körnern aus, die in Alkohol und Wasser unlöslich sind. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol werden dieselben analysiert.

Calciumbestimmung:
0,2043 g Substanz lieferten 0,0675 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O_4Ca$:	Gefunden:
Ca 9,70 %	9,71 %

Das Bariumsalz, auf analogem Wege dargestellt, ist ein weisses, in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pulver. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Essigsäure fällt man durch Zusatz von Silberlösung ein voluminöses, perlweisses Silbersalz, das schnell abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen sich gut aufbewahren lässt. Bei 104° getrocknet, wurde das Silbersalz einer trockenen Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen. Das dunkel gefärbte, überdestillierende Öl erwies sich durch das charakteristische Pikrat (Schmelzpunkt 197°—198°) und Bichromat (Schmelzpunkt 163°—164°) merkwürdiger Weise als Chinolin.

Wir versuchten in dem Destillationsprodukte auch Chinaldin nachzuweisen, doch erhielten wir beim Erhitzen mit isochinolinhaltigem Chinolin, Benzotrichlorid und Chlorzink nicht für das Chinaldin charakteristische Chinolinrotreaktion. Die Entstehung des Chinolins kann man sich nur unter der Annahme erklären, dass bei dem Prozess Chinaldinsäure gebildet wird und diese durch Abspaltung von Kohlensäure in Chinolin übergeht.

Platindoppelsalz.

$(C_9H_6N—CH_2—COOH)_2 2HCl, PtCl_4$.

Eine konzentrierte Salzsäurelösung der Essigsäure wird mit einem Überschuss von Platinlösung versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Langsam scheidet sich das Platindoppelsalz in Form von langen, orangeroten Nadeln ab, die sich nach einiger Zeit umwandeln in eine aus braunroten Blättchen bestehende dimorphe Form.

Beide Formen sind in Wasser und Salzsäure leicht löslich, schmelzen aber nicht unter 300°.

Platinbestimmung:
0,1468 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0365 g met. Platin.

Berechnet für $C_{32}H_{18}N_2O_4, 2HCl, PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 24,77 %	24,86 %.

Das Golddoppelsalz ist ebenso leicht löslich in Wasser und Salzsäure als das Platindoppelsalz und scheidet sich nach Zusammen-

bringen der Componenten in Salzsäurelösung erst nach dem Stehen ab, in Gestalt von gelben Nadeln.

Py-1-Chinolylessigsäuremethylester.

$C_9H_6N—CH—COOCH_3$.

In die Lösung der Essigsäure, in wasserfreien Methylalkohol wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung der erst warm gewordenen und dann wieder erkalteten Flüssigkeit eingeleitet. Darauf wurde der Methylalkohol abdestilliert, der ölige Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Soda versetzt. Der freie Ester scheidet sich als ein bald erstarrendes Öl aus, das sich in Äther auflöst.

Nach dem Abdampfen des Äthers und Umkrystallisieren aus heissem Ligroïn bildet der Ester kleine, glasglänzende Schuppen, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Ligroïn leicht löslich sind. Schmelzpunkt 72°.

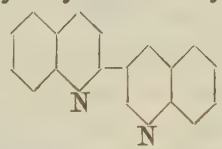
Elementaranalyse:

Im Vacuum getrocknet, lieferten 0,1932 g Substanz 0,5062 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
C	71,64%	71,45%
H	5,47	5,36

Der Äthylester der Chinolylessigsäure, in analoger Weise wie der Methylester dargestellt und aus Ligroïn umkrystallisiert, besteht aus kleinen, fettglänzenden Tafeln und schmilzt bei 67°. Er ist sehr leicht in den gewöhnlichen Solventien löslich.

Py-1-Py-2-Dichinolyl.



0,7 g des oben beschriebenen Chinolylacetaldehyds wurden mit 0,5 g o-Amidobenzaldehyd zusammengebracht und eine genügende Menge absoluten Alkohols zugegeben, um die Auflösung zu ermöglichen. Die Lösung soll klar sein. Auf Zusatz von fünf Tropfen Natronlauge tritt gelbe Färbung ein und die Ausscheidung eines hellgelben, krystallinischen Pulvers beginnt. Nach 24 Stunden kann man das Pulver abfiltrieren, mit Alkohol waschen und auf Thon trocknen. Zur Reinigung löst man das Dichinolyl in absolutem

Alkohol auf und kocht mit Tierkohle eine Stunde unter Rückfluss. Nach Abfiltrieren und Abkühlung der Lösung bilden sich kleine, weisse, silberglänzende Blättchen am Boden des Gefässes. Das Dichinolyl sublimiert unzersetzt und besitzt den Schmelzpunkt 175°.

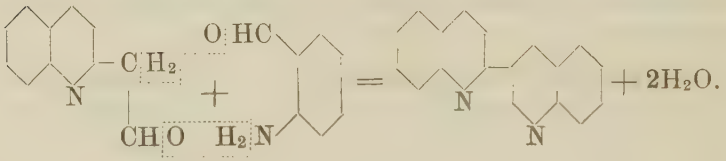
In Äther, Benzol, Ligroïn und Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol äusserst schwer löslich.

Elementaranalysen:

0,1798 g Substanz lieferten 0,5545 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,1646 g „ „ 16,8 ccm N.
Bar. corr. = 713 mm. t = 15°.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$:		Gefunden:
C	84,37 %	84,10 %
H	4,68	4,90
N	10,93	11,20

Diese Verbindung entsteht gemäss folgender Gleichung:



Das Dichinolyl ist eine zweisäurige Base und es ist zu erwarten, dass sie die Fähigkeit besitzt, mit Säuren Salze zu bilden, welche auf ein Molekül der Base zwei äquivalente Säuren enthalten, was in der That der Fall ist.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl + 4H_2O$.

Das Dichinolyl ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Nach dem Stehen scheidet sich aus der schwach sauren Lösung das Hydrochlorat in Form von langen, weissen asbestähnlichen Nadeln aus. Durch Wasser wird das Salz leicht in seinen Komponenten gespalten, wohl aber lässt es sich aus angesäuertem Wasser umkrystallisieren und enthält vier Moleküle Krystallwasser.

Chlorbestimmung:

0,2007 g lufttrockenes Salz lieferten 0,1427 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl + 4H_2O$:		Gefunden:
Cl	17,70 %	17,59 %

Trocknet man das salzsaure Salz bei 103°, so geht es unter Abspaltung des Krystallwassers und eines Moleküls Salzsäure in ein basisches Salz von der Zusammensetzung $C_{19}H_{12}N_2 . HCl$ über.

Gewichtsverlustbestimmung:

0,1603 g lufttrockene Substanz, bei 103° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0436 g entsprechend einem Verlust von 27,19 %.

Gewichtsverlust berechnet für den Übergang von $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl - 4H_2O$ in $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$ = 27,05 %.

Endlich lieferten 0,1160 g Substanz bei 103° getrocknet 0,0564 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$:	Gefunden:
Cl 12,13 %	12,03 %.

Platindoppelsalz.

$C_{18}H_{12}N . 2HCl, PtCl_4 + H_2O.$

Aus der salzsauren Lösung des Dichlorhydrats fällt man mit Platinchlorid ein in Wasser und Salzsäure fast unlösliches Platindoppelsalz, das aus einem rötlich gelben Pulver besteht und nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol analysenrein ist und über 300° schmilzt.

Platinbestimmungen:

I. 0,2007 g lufttrockener Substanz lieferten 0,0568 g met. Platin.

II. 0,1047 g Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,0305 g met. Platin.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl, PtCl_4 + H_2O$:	Gefunden: I.
Pt 28,40 %	28,27 %
Berechnet für $C_{18}H_2N_2 . 2HCl, PtCl_4$:	**II.**
Pt 29,17 %	29,12 %.

Aurochlorat.

$C_{18}H_{12}N_2 . HClAuCl_3 + 2H_2O.$

Die Bestandteile des Golddoppelsalzes werden in verdünnter Salzsäurelösung zusammengebracht, wodurch kleine, hellgelbe, krystallwasserhaltige Nadeln sich schnell ausscheiden, die sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 247°.

Goldbestimmungen:

I. 0,2230 g lufttrockenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0696 g metallisches Gold.

II. Bei 130° getrocknet, lieferten 0,1086 g Substanz 0,0358 g metallisches Gold.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{12}N_2 . HClAuCl_3 + 2H_2O$:	I.
Au 31,17 %	31,21 %
Berechnet für	
$C_{18}H_{12}N_2 . HClAuCl_3$:	II.
Au 33,05 %	33,05 %.

Sulfat.

$C_{18}H_{12}N_2 . H_2SO_4$.

Löst man das Dichinolyl in verdünnter Schwefelsäure auf und lässt die Lösung über Schwefelsäure langsam eindunsten, so scheidet sich das Sulfat in Gestalt von weissen, warzenförmig gruppierten Blättchen langsam aus, die an der Luft, schneller bei 100°, sich zersetzen. Durch Wasser wird das Sulfat gleich dem Hydrochlorat in seine Bestandteile zerlegt. Es schmeckt stark nach Pfeffer.

Zum besseren Vergleiche stellen wir in folgender Tabelle die Eigenschaften des freien Py-1-Py-2-Dichinolyls und seiner Salze zusammen. Es ergibt sich die vollkommene Übereinstimmung mit den Angaben, die Weidel und Stache[1]) über ihr durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltenes Py-1-Py-1-Dichinolyl gemacht haben. Man kann daher an der Identität unseres Py-1-Py-2-Dichinolyls mit dem Weidel'schen Py-1-Py-1-Dichinolyl nicht zweifeln.

1) Monatshefte 2, 491.

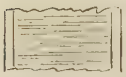
	Py-1-Py-1-Dichinolyl von Weidel und Stache	Py-1-Py-2-Dichinolyl von Einhorn und Shermann
Freie Base	Glänzende, farblose Blättchen. Smp. 175,5°. Sublimiert unzersetzt.	Weisse, silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 175°. Sublimiert unzersetzt.
HClSalz	Lange, asbestähnliche, fast farblose Nadeln, die durch H_2O in die Bestandteile zerlegt werden. Lufttrockenes Salz hat Formel $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl + 4H_2O$. Bei 100° geht es in das basische Salz $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$ über.	Weisse, farblose, lange Nadeln. Durch Wasser in die Bestandteile zerlegbar. Lufttrockenes Salz hat Formel $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl + 4H_2O$. Bei 100° geht es unter Verlust des Krystallwassers und eines Moleküls HCl in das basische Salz $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$ über.
Platindoppelsalz	Rötlich gelbe, mikroskopische Krystalle. In heissem Wasser und Salzsäure nahezu unlöslich.	Gelber, krystallinischer Niederschlag mit Stich ins Rötliche. In heissem Wasser oder Salzsäure fast unlöslich.
Golddoppelsalz	Kleine Nadeln von lichtgelber Farbe. In Wasser sehr schwer löslich.	Hellgelbe, feine Nadeln. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Smp. 247°.
Sulfat	Harte Krystallkörner; wird durch Wasser in die Bestandteile zerlegt. Färbt sich bei 100° gelb. Schmeckt nach Pfeffer.	Harte, weisse Krystallkörner. Zerfällt mit Wasser in die Bestandteile. Färbt sich bei 100° gelb. Schmeckt pfefferartig.

Her Professor Weidel hatte die Freundlichkeit, uns eine Probe seines Dichinolyls zur Verfügung zu stellen, welche Herr Professor Lehmann in Karlsruhe in ebenso dankenswerter Weise mit unserem Präparat krystallographisch verglichen hat. Seine Beobachtungen sind folgende:

Die zwei Präparate des Dichinolyls sind identisch. Die Formen sind monosymmetrisch und lassen sich deuten als Basis, Hemipyramide und Orthopinakoid, denen sich noch einige andere Flächen zugesellen. Der Habitus ist mit dem Lösungsmittel stark veränderlich. Aus Zimmtsäureäthyläther z. B. werden tafelförmige Krystalle wie Fig.: erhalten, bei welchen Basis und Hemipyramidenflächen vorherrschen. Die Kanten der letzteren mit der Basis bilden einen Winkel von 44°. Öfters werden die Hemipyramidenflächen durch solche eines Klinodomas verdrängt, so dass die Tafeln rechteckigen Umriss erhalten: In

dieser Form erscheinen sie besonders leicht bei der Krystallisation aus Monobromnaphtalin. Aus Methylenjodid und anderen Lösungsmitteln entstehen gleichfalls rechteckige Tafeln mit vorherrschender Basis, indes gerade senkrecht zur Längsrichtung der vorigen Krystalle verlängert, wobei die langen Kanten durch Übergänge zuerst beschriebenen Form häufig rauh oder gezackt erscheinen:

Alle Krystalle sind sehr leicht nach dem Orthopinakoid spaltbar, so dass sich z. B. die letztbeschriebenen Krystalle beim Zerdrücken in ein Bündel von Fasern parallel der Längsrichtung auflösen.



Neben diesen Krystallen erscheinen aus Methylenjodid noch büschelartig verzweigte gelbe (rot und gelb dichroistische Nadeln) und lange, gelbe, haarartige Nadeln.

Aus der Lösung in Anilin scheidet sich ferner eine neue Verbindung in Form grosser, sechseckiger Tafeln

mit symmetrischer Auslöschung und 109° Winkel zwischen den kürzeren Kanten aus, welche zwischen gekreuzten Nicols intensiv blauviolette oder blaugrüne Interferrenzfarben zeigen und sich dadurch sehr leicht von den Krystallen der ursprünglichen Verbindung, welche unter gleichen Verhältnissen in Farben höherer Ordnung erscheinen, unterscheiden lassen.

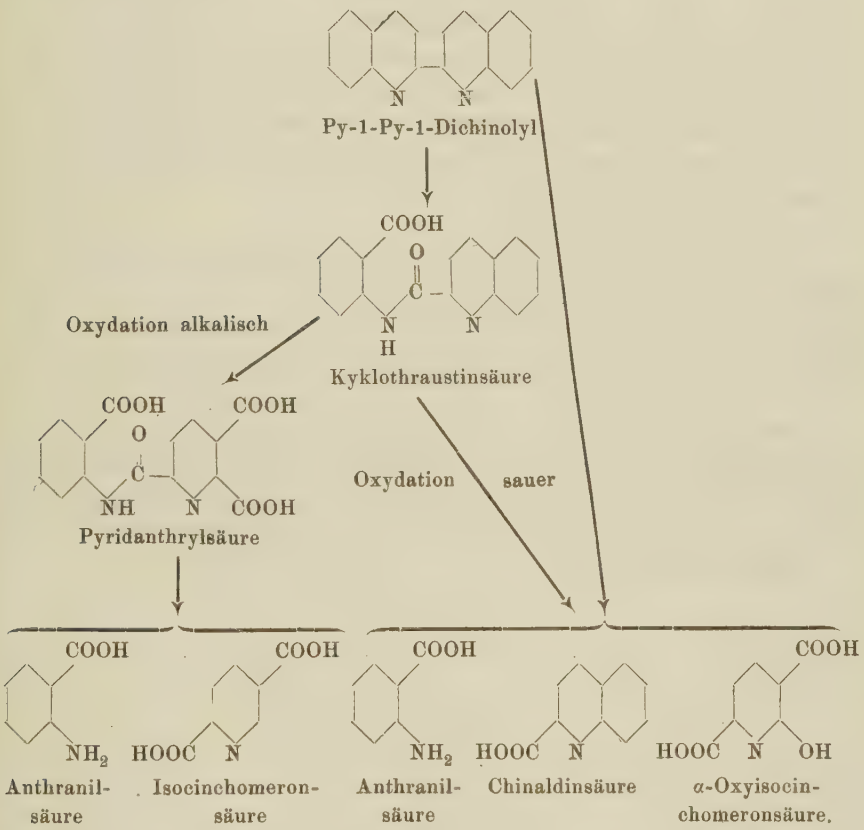
Beim Auflösen erhalten diese Blätter zahlreiche grosse rhombische Ätzfiguren in symmetrischer Lage zu den Begrenzungen.

Unser Dichinolyl kann, seiner Synthese gemäss, aus Chinolylacetaldehyd und o-Amidobenzaldehyd die beiden Chinolylreste nur in der Py-1-Py-2-Stellung gebunden enthalten.

Weidel[1]) folgerte die Py-1-Py-1-Stellung aus einer eingehenden Untersuchung der zahlreichen Spaltungsprodukte, welche die Oxydation seines Dichinolyls liefert. Zu diesem Zwecke wurde das Dichinolyl mit Permanganat in Essigsäurelösung in der Wärme oxydiert. Die entstehenden Säuren identifizierte Weidel als Chinaldin-, Anthranil- und α-Oxyisocinchomeronsäure, daneben fand sich noch eine Säure von unbekannter Konstitution. Diese nannte er Kyklothrau-

1) Monatsheft 7, 280.

stinsäure und unterwarf sie einer weiteren Oxydation. In sauerer Lösung liess sie sich in Anthranil-, Chinaldin- und α-Oxyisocinchomeronsäure spalten, in alkalischer Lösung hingegen erhielt man zunächst eine Säure von unbekannter Zusammensetzung, die Pyridanthrylsäure genannt wurde. Diese wurde schliesslich in Anthranil- und Isocinchomeronsäure gespalten. Tabellarisch aufgestellt ist der Oxydationsverlauf leicht ersichtlich:



Dazu bemerkte Weidel:

„Die Entstehung der aufgezählten Oxydationsprodukte, welche sämtlich als in der α-Stellung substituierte Chinolin- bezw. Pyridinderivate zu betrachten sind, beweist, dass die beiden, das Dichinolyl konstituierenden Chinolylreste im Pyridinkern in der α-Stellung verbunden sind und dass daher dem α-Dichinolin die Formel eines Py-1-Py-1-Dichinolyls zugesprochen werden muss."

Die Richtigkeit dieses Schlusses wollte Weidel[1]) weiter bestätigen, indem er auf synthetischem Wege die Kyklothraustinsäure darzustellen suchte. Trockene Chinaldin- und Anthranilsäure wurden bei 180°—190° zusammengeschmolzen. Dadurch entstand in kleinerer (10%) Ausbeute eine Säure, welche er mit der durch Oxydation des Py-1-Py-1-Dichinolyls dargestellten Kyklothraustinsäure identifizierte.

Aus einem in Py-1-Py-2 verbundenen Dichinolyl kann aber durch Oxydation wohl Anthranil-, Chinaldin- und α-Oxyisocinchomeronsäure, aber keine Säure von der Konstitution, wie sie Weidel seiner Kyklothraustinsäure zuschreibt, entstehen. Denkbar erscheint es, dass sich die Kyklothraustinsäure aus zuvor gebildeter Anthranil- und Chinaldinsäure bei dem sauren Oxydationsprozess in der Wärme bilden könnte; dem steht aber die Thatsache gegenüber, dass die Kyklothraustinsäure durch dieselben Oxydationsmittel in Anthranil- und Chinaldinsäure übergeführt wird.

Übrigens sprechen auch die Beobachtungen, dass das Weidel'sche Dichinolyl nur ein Molekül Jodmethyl addiert, sowie die, dass das salzsaure Salz beim Erhitzen auf 100° ein Molekül Salzsäure verliert, während das zweite Molekül gebunden bleibt, dafür, dass das Weidel'sche Dichinolyl unsymmetrisch konstituiert ist.

Man darf wohl sagen, dass der Konstitutionsbeweis Weidels für sein Dichinolyl sich auf zu komplizierte analytische Methoden stützt, als dass dadurch unsere Annahme der Py-1-Py-2-Bindung des Weidel'schen Dichinolyls in Zweifel gezogen werden könnte.

1) Monatsheft 8, 197.